

风干和冻干对稻田土壤镉形态分析的影响

卢兰, 唐开钊, 吴聪, 王帅, 廖文娟, 尹力初, 周卫军, 崔浩杰

引用本文:

卢兰, 唐开钊, 吴聪, 王帅, 廖文娟, 尹力初, 周卫军, 崔浩杰. 风干和冻干对稻田土壤镉形态分析的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1433–1441.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1193>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

陕南茶园产地环境现状及其潜在生态风险评价

赵佐平, 付静, 岳思羽, 王蒙, 宋凤敏, 刘智峰, 汤波, 同延安

农业环境科学学报. 2020, 39(9): 1983–1992 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0266>

不同粒径贝壳粉对水稻吸收镉与硒的影响

潘丽萍, 谭骏, 刘斌, 邢颖, 黄雁飞, 陈锦平, 刘永贤

农业环境科学学报. 2021, 40(10): 2134–2140 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0244>

不同改良剂对石灰性镉污染土壤的镉形态和小白菜镉吸收的影响

李丹, 李俊华, 何婷, 蒙佩佩

农业环境科学学报. 2015(9): 1679–1685 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.09.008>

生石灰和钙镁磷肥对晚稻生长及稻米镉含量的影响

文炯, 李祖胜, 许望龙, 陈鸽, 白玲玉, 曾希柏, 吴家梅

农业环境科学学报. 2019, 38(11): 2496–2502 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0419>

3种有机物料对土壤镉有效性及水稻镉吸收转运的影响

范晶晶, 许超, 王辉, 朱捍华, 朱奇宏, 张泉, 黄凤球, 黄道友

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2143–2150 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0187>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

卢兰, 唐开钊, 吴聪, 等. 风干和冻干对稻田土壤镉形态分析的影响[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1433–1441.

LU L, TANG K Z, WU C, et al. Influence of air drying and freeze drying on cadmium fractions in paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1433–1441.



开放科学 OSID

风干和冻干对稻田土壤镉形态分析的影响

卢兰, 唐开钊, 吴聪, 王帅, 廖文娟, 尹力初, 周卫军, 崔浩杰*

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘要: 稻田土壤样品自然风干和冷冻干燥处理, 是目前稻田土壤中镉形态分析过程中广泛采用的两种前处理方法, 然而, 风干和冻干处理对不同施肥稻田土壤镉形态分析的影响规律及机制的影响尚不明确。本研究以长期不同施肥稻田土壤为研究对象, 通过对比自然风干和冷冻干燥稻田土壤样品, 探讨了两种干燥方式对稻田土壤镉形态变化和化学提取有效镉含量的影响规律及机制。结果表明: 不同施肥稻田土壤冷冻干燥样品中化学提取有效态镉含量均明显低于自然风干样品, 长期施用化肥和高量有机肥稻田土壤有效态镉提取量差异分别达到 56.5%~69.2% 和 50.8%~66.3%; 而长期施用常量有机肥的稻田土壤有效态镉提取量差异为 16.9%~22.3%。与自然风干样品相比, 冷冻干燥处理的长期施用化肥和高量有机肥稻田土壤可交换态、有机结合态和铁锰氧化物结合态镉含量变化明显, 而长期施用常量有机肥稻田土壤中可交换态和碳酸盐结合态镉含量变化较明显。两种干燥方式下土壤颗粒大小分布差异对土壤有效态镉提取影响较小。相关分析表明, 风干和冻干过程中土壤 pH、有机质、交换态铁和水铁矿性质变化对有效态镉提取的影响较大。干燥方式可显著影响长期不同施肥稻田土壤镉的形态及化学提取有效态镉的数量, 在分析稻田土壤有效态镉含量时应注意干燥方式对不同土壤和提取剂提取效果的影响。

关键词: 风干; 冻干; 稻田土壤; 有效态镉; 化学提取

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)07-1433-09 doi:10.11654/jaes.2021-1193

Influence of air drying and freeze drying on cadmium fractions in paddy soils

LU Lan, TANG Kaizhao, WU Cong, WANG Shuai, LIAO Wenjuan, YIN Lichu, ZHOU Weijun, CUI Haojie*

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Chemical extraction of Cd from air-dried soil samples is a commonly applied method used to analyze available Cd in paddy soils. Although during the air-drying process, a range of different physical and chemical properties will contribute to altering the fractions of different Cd species in fresh soils, the characteristics and mechanisms underlying changes in the Cd fractions of paddy soils subjected to different fertilization treatments are still incompletely understood. In this study, using natural air-drying and freeze-drying methods, we investigated the effects of drying on changes in Cd fractions and the content of chemically extractable available Cd in paddy soils that had undergone different fertilization treatments. The results revealed that the contents of chemical extractable available Cd in freeze-dried paddy soils receiving different fertilization were significantly lower than those in naturally air-dried samples. The contents of extractable available Cd in freeze-dried paddy soils that had undergone the long-term application of chemical fertilizer and high-dose organic fertilizer were reduced by 56.5%~69.2% and 50.8%~66.3%, respectively. In contrast, the amount of extractable available Cd in paddy soils with the long-term application of low-dose organic fertilizer was reduced by 16.9%~22.3%. Compared with the naturally air-dried samples, we detected significant changes in the fractions of exchangeable, organic bound, and iron-manganese oxide-bound Cd in freeze-

收稿日期: 2021-10-18 录用日期: 2022-03-18

作者简介: 卢兰(1984—), 女, 湖北罗田人, 助理实验师, 主要从事土壤环境生态实验管理与研究。E-mail: 174213636@qq.com

*通信作者: 崔浩杰 E-mail: hjcui@hunau.edu.cn

基金项目: 湖南省教育厅项目(20C0960); 国家自然科学基金项目(41771272); 湖南农业大学“双一流”建设项目(SYL2019043)

Project supported: The Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China(20C0960); The National Natural Science Foundation of China(41771272); Double First-Class Construction Project of Hunan Agricultural University(SYL2019043)

dried samples with long-term application of chemical fertilizer and high-dose of organic fertilizer, whereas the fractions of exchangeable and carbonate-bound Cd showed clear changes in paddy soils that had received long-term application of low-dose organic fertilizer. Differences in the soil particle composition of air-dried and freeze-dried samples were found to have slight effects on the chemical extraction of available Cd from paddy soils. Furthermore, correlation analysis revealed that changes in soil pH and the contents of organic matter, exchangeable iron, and ferrihydrite in soils had a considerable impact on the extraction of available cadmium during air drying and freeze drying. Consequently, with respect to the extraction of available cadmium from paddy soils, attention should be paid to the differences between air-drying and freeze-drying methods.

Keywords: air drying; freeze drying; paddy soil; available cadmium; chemical extraction

土壤镉污染导致稻米镉超标问题严重威胁着我国粮食安全和人体健康^[1-2]。水稻生长过程中主要通过吸收、转运土壤中的有效镉而将其富集于稻米中^[3]。因此,稻田土壤中有效镉的含量影响或决定其在稻米中的富集效应。镉污染土壤或稻米镉超标稻田的土壤中有有效镉的含量一直是土壤污染及其安全利用效果评价的重要监测指标^[4-5]。

目前,稻田土壤样品经采集、干燥和添加不同形态试剂进行化学提取,然后测定分析提取液中镉含量,是国内外常用的稻田土壤有效镉分析的主要方法。这类方法使用的化学提取剂主要有无机盐提取剂(如 CaCl_2 、 NaNO_3 、 NH_4OAc)、酸类提取剂(如 CH_3COOH 、 HCl 、 Mehlich I)和螯合试剂(如 DTPA、EDTA、 Mehlich III)等^[6-7]。其中 DTPA 法是我国土壤中有有效态镉的标准提取方法,但 DTPA 法主要适用于中性和偏碱性的旱作土壤,而对我国南方酸性土壤效果不佳^[8-9]。通过对比不同化学提取剂提取效果,发现利用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液作为我国南方酸性稻田土壤有效态镉的提取剂,其分析结果与稻米镉含量的相关性在上述化学提取剂中效果相对较好^[7-8,10]。可见,不同提取剂对有效态镉的提取效果与土壤理化性质密切相关。

作为土壤有效态镉化学提取的前处理过程,自然风干和冷冻干燥是两种常用的样品干燥方式。两种干燥方式处理过程中,土壤微生物活性、还原性物质的氧化等生物地球化学反应明显不同^[11-12]。自然风干和冷冻干燥处理均可降低沉积物土壤中可交换态和碳酸盐结合态铁含量,其中风干处理下主要向铁氧化物转化,而冷冻干燥处理下则主要向锰氧化物结合态转化^[13]。与冻干处理相比,自然风干过程中土壤微生物活性高,氧化反应强度大,导致土壤有机质含量低于冻干样品,而腐殖化程度却高于冻干样品^[14-15]。此外,稻田土壤在风干处理过程中,土壤中的硫化矿物、含 Fe(II) 矿物等还原性物质易发生氧化反应,而

厌氧环境下的冷冻干燥处理则可抑制还原性物质的氧化反应^[16-17]。两种干燥方式下的土壤生物地球化学过程差异导致干燥后样品中铁氧化物、有机质、含 Fe(II) 矿物、硫化物等活性物质数量和形态变化明显不同^[18-20],这些活性物质特别是铁形态变化可显著影响土壤中镉的赋存形态和活性。作为稻田土壤中镉的主要赋存载体之一,土壤中铁氧化物在淹水过程中会发生还原溶解和二次成矿反应,促进弱晶质水铁矿和磁铁矿形成,有利于铁氧化物通过吸附和同晶替代提高对土壤中镉的固持^[20-21]。而在落干氧化过程中,弱晶质铁氧化物逐渐向晶质铁氧化物转化,对镉的固持性能也相应降低,进而提高了土壤中镉的活性^[22-23]。此外,稻田淹水过程中形成的 FeS 在落干氧化时,可通过氧化反应活化 O_2 形成具有强氧化性的活性氧自由基,促进 CdS 氧化,提高镉的活性^[19]。

可见,两种干燥方式下稻田土壤活性组分特别是铁形态变化差异可能对有效态镉的提取分析结果产生不同的影响。另外,两种干燥方式下不同施肥稻田土壤镉形态变化的特性也可能不同。然而,目前关于自然风干和冷冻干燥过程中不同施肥稻田土壤镉形态变化的差异尚未明确。因此,本研究以3种长期不同施肥稻田土壤为研究对象,通过对比自然风干和冷冻干燥两种干燥方式下土壤中镉化学形态和提取数量变化,探讨不同干燥方式对化学提取有效镉分析结果的影响,明确不同干燥方式下稻田土壤镉形态变化规律及作用机制。研究结果可为拓展化学提取稻田土壤有效镉分析方法和更加科学地评估区域稻田土壤环境质量、保障稻米安全提供一定的理论和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验小区概况

长期定位试验小区位于湖南农业大学逸苑($28^{\circ}18' \text{N}$, $113^{\circ}08' \text{E}$),年平均气温为 17.2°C ,年降水量 1362 mm ,供试土壤母质为第四纪红壤发育而来的水

稻土。试验占地 51.84 m²,由 3 组双排平行的水泥池组成,采用小区设计,共 36 个小区,每个小区 1.44 m²,试验设置 20 cm 和 80 cm 两个不同的地下水位。于 1982 年开始设置 3 种不同施肥方式:单施化肥处理(C)、常量有机肥处理(L)和高量有机肥处理(H),各处理重复 3~12 次。以化肥处理施肥水平为标准,其施肥量为每季施 N 150 kg·hm⁻²,N、P、K 的比例为 1:0.5:0.67,无机 N、P、K 肥分别以尿素、氯化钾、过磷酸钙施入,高量有机肥氮为总氮的 2/3,常量有机肥氮为总氮的 1/3,为确保各处理间施肥水平一致,有机肥处理 N、P、K 的不足用化肥补足。有机肥源为粉碎过后的玉米秸秆(粉碎后过 10 mm 筛);其 C、N、P、K 含量分别为 449.8、10.4、5.9、12.6 g·kg⁻¹,常量或高量有机肥处理下每年的秸秆用量分别为 9.6 t·hm⁻²和 19.2 t·hm⁻²。耕作制度为稻-稻-冬闲。

1.2 样品采集与处理

试验样品采集于 2020 年 10 月底晚稻成熟期。在 C、L 和 H 处理中分别选取 3 个平行小区,利用带刻度的采样器,按五点采样法采集 0~20 cm 的表层湿土柱作为土壤样品。每个土柱用塑料刀由表到底快速切分为对称的两部分并装袋密封,分别用于自然风干(10 d)和冷冻干燥(48 h)处理。风干样品处理在通风良好条件下进行,且在风干过程中为加快干燥速度,对较大土块进行了手工掰碎。冷冻干燥的样品先在 -18 ℃ 冰箱中冷冻 24 h,然后置于冷冻干燥机中,在 -56 ℃ 下冷冻干燥 48 h 至样品质量恒定。两种处理方式干燥后土壤样品过筛过程中均无明显湿感。样品干燥后,将不同施肥处理的样品充分混匀后过 2 mm 筛,密封保存备用。分别称取 5.00 g 两种干燥土壤样品置于 105 ℃ 下烘干至质量恒定,分析含水率,C、L 和 H 风干样品的含水率分别为 3.43%、3.53% 和 3.66%,冻干样品的含水率分别为 3.68%、1.99% 和 2.83%。根据风干和冻干土壤样品含水率,以下样品

元素含量分析均按单位质量干土计。

1.3 土壤基本理化性质分析

土壤 pH 和有机质含量分别采用电位法和重铬酸钾-硫酸消化法分析^[24]。土壤铁形态分析采用分步提取法^[25],具体提取步骤和详细操作如表 1 所示,提取液用紫外分光光度计测定各形态中的铁含量。每个样品设置 3 个平行,取平均值。

1.4 土壤镉形态分析

土壤有效态镉的提取分别采用 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂、0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂、DTPA 3 种方法提取。为明确不同干燥方式下可能存在土壤颗粒大小差异对有效态镉提取的影响,将风干和冻干土壤分别过 10(2.0 mm)、60 目(0.3 mm)和 100 目(0.15 mm)筛,相应化肥、常量有机肥和高量有机肥施肥处理的土壤样品分别标记为 C10、C60、C100、L10、L60、L100、H10、H60 和 H100,然后利用 0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂ 进行土壤有效态镉的提取。土壤中的镉形态分级参照 Tessier 五步提取法^[26],分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态 5 种形态,提取实验在 50 mL 塑料离心管中进行。每一形态提取后离心分离,取其上清液进行元素测定,洗涤后的残留物供下一步提取。所有提取液中镉含量用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION300X, PerkinElmer, 美国)进行测定,每个样品设置 3 个平行,取平均值。

1.5 数据处理与统计分析

采用 Excel 2010、SPSS 和 Origin 8.0 对所有统计数据进行分析 and 数据处理,同时采用最小显著差异法进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 干燥方式对长期不同施肥稻田土壤有效态镉提取的影响

图 1 是两种干燥方式下长期施用化肥(C)、常量

表 1 土壤中不同形态铁提取方法

Table 1 Methods of extractable Fe species in soils

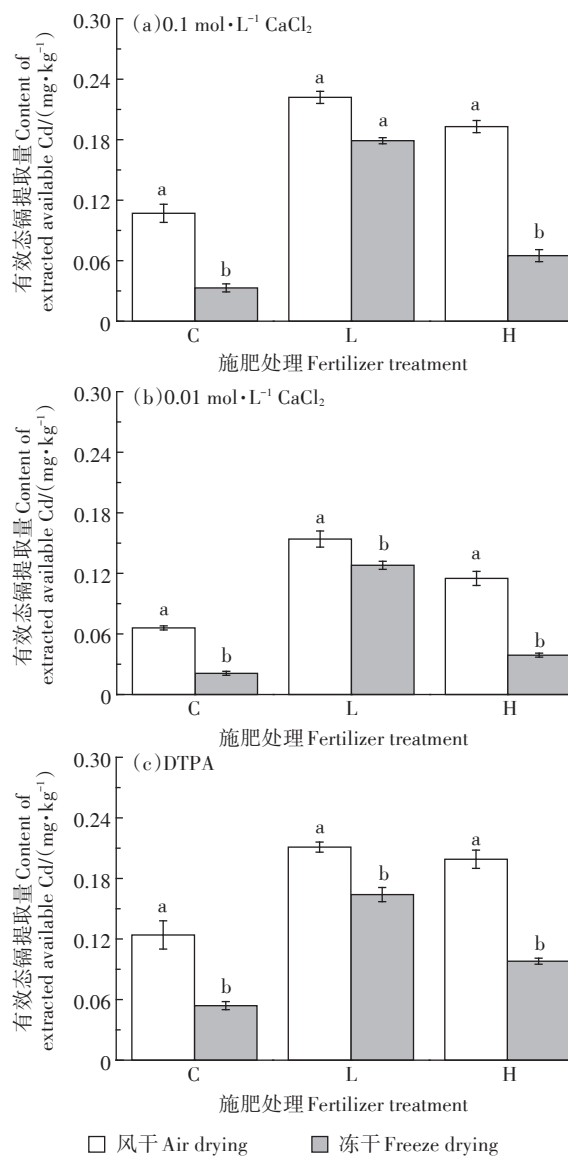
铁形态 Fe specy	试剂与用量 Reagent dosage	处理方法 Treatment method
交换态 Exchangeable	称 1.0 g 土样置于 100 mL 离心管,加入 50 mL 1 mol·L ⁻¹ 乙酸钠(pH 4.5)	反应 24 h,完成后提取溶液,用蒸馏水对固相组分洗涤、离心
弱晶质氧化铁 Amorphous oxide	上步残渣中加入 50 mL 1 mol·L ⁻¹ 盐酸羟胺(含 25% 乙酸)	反应 48 h,完成后收集溶液,无氧水洗涤,离心分离
晶质氧化铁 Crystalline oxide	上步残渣中加入 50 mL 0.287 mol·L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₄ (含 0.35 mol·L ⁻¹ 乙酸和 0.2 mol·L ⁻¹ 柠檬酸钠,pH=4.8)	反应 2 h,完成后提取溶液,用蒸馏水对固相组分洗涤、离心
磁铁矿 Magnetite	上步残渣中加入 50 mL 0.2 mol·L ⁻¹ 草酸铵(pH=3.2)	避光反应 24 h,完成后提取溶液,用蒸馏水对固相组分洗涤、离心
硅酸盐矿物态 Clay	上步残渣中加入 50 mL H ₂ SO ₄ /HF(45 mL 3.6 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ,5 mL 40% HF)	反应 24 h,完成后提取溶液,用蒸馏水对固相组分洗涤、离心

有机肥(L)和高量有机肥(H)稻田土壤有效态镉提取量的变化结果。由图1可见,冻干处理的长期不同施肥稻田土壤有效态镉提取量均显著低于风干处理样品。其中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取风干样品有效态镉的含量在 $0.11 \sim 0.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而相应冻干样品提取的有效态镉含量在 $0.03 \sim 0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施用化肥、常量有机肥和高量有机肥冻干样品提取有效态镉降幅分别为69.2%、19.4%和66.3%(图1a)。利用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取3种风干样品有效态镉的含量在 $0.07 \sim 0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而相应冻干样品提取的有效态镉含量在 $0.02 \sim 0.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施用化肥、常量有机肥和高量有机肥冻干样品提取有效态镉降幅分别为68.2%、16.9%和66.1%(图1b)。通过DTPA提取风干样品有效态镉的含量在 $0.12 \sim 0.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而相应冻干样品提取的有效态镉含量在 $0.05 \sim 0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,施用化肥、常量有机肥和高量有机肥冻干样品提取有效态镉降幅分别为56.5%、22.3%和50.8%(图1c)。风干和冻干样品提取结果差异性分析表明, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取风干和冻干常量有机肥土壤有效态镉差异不显著,而其他提取处理中,风干和冻干样品相应有效态镉含量均差异显著($P < 0.05$)。上述结果表明,风干和冻干处理方式可显著影响稻田土壤有效态镉的提取数量,且对不同提取剂的影响程度也存在差异。

3种提取剂中,DTPA溶液适用于中性和碱性土壤有效态镉的提取,而本研究中土壤偏酸性,提取的有效态镉包括了水溶态、交换态、碳酸盐结合态和部分有机结合态和铁锰氧化物结合态的镉^[7,9,27]。中性盐 CaCl_2 溶液对土壤pH和土壤结构的影响较小,提取镉的形态一般为水溶态和可交换态,但提高 CaCl_2 提取剂浓度后,氯化物与镉的螯合作用以及钙离子对土壤胶体表面吸附镉离子置换作用加强,从而提高对土壤中镉的提取能力^[7,28-29]。因此,上述冻干和风干样品有效态镉提取结果的差异,可能与两种干燥方式下不同施肥稻田土壤中交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态镉含量变化特性的不同有关。

2.2 干燥方式对长期不同施肥稻田土壤镉形态变化的影响

为进一步明确风干和冻干处理过程中土壤镉形态变化差异对有效态镉提取的影响,本研究采用逐级提取的方法,分析了长期不同施肥稻田土壤风干和冻干后样品中可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态镉的含量变化,结果如图2所示。对于3种长期不同施肥稻田土壤,冻干处



不同小写字母表示同一施肥处理下不同干燥方式之间差异显著, $P < 0.05$ 。图上误差线为标准差。下同

Different letters mean significant difference at $P < 0.05$ level between different drying treatments. The error bar is the standard deviation. The same below

图1 两种干燥方式下长期不同施肥稻田土壤有效态镉提取量的变化

Figure 1 Contents of available Cd extracted from the soils with air drying and freeze drying under different long-time fertilization practices

理样品中可交换态镉占土壤总镉的比例为22.6%~43.5%,均明显低于风干土壤(37.6%~54.0%),两种干燥方式结果差异均达到显著水平($P < 0.05$)。风干处理后不同施肥处理土壤碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态和残渣态镉的比例分别为14.4%~20.2%、12.9%~18.1%、13.9%~21.2%和4.4%~5.3%,含量均低于冻干处理样品相应形态的19.9%~22.9%、13.7%~25.3%、14.5%~26.3%和5.0%~6.0%。

两种干燥方式下4种形态镉含量的差异性分析结果表明,长期施用常量有机肥土壤风干和冻干样品中碳酸盐结合态镉含量差异达到显著水平($P<0.05$),长期施用高量有机肥土壤风干和冻干样品中有机质结合态镉含量差异达到显著水平($P<0.05$)。对于铁锰氧化物结合态镉,长期施用化肥和高量有机肥稻田土壤风干和冻干样品中的含量差异均达到了显著水平($P<0.05$)。可见,干燥方式对不同施肥稻田土壤中可交换态镉含量均有显著影响,而对土壤中碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态镉含量的影响程度则与施肥类型密切相关,不同施肥稻田土壤镉形态的变化特性不尽相同。

本研究结果表明,与冻干处理相比,风干处理促进了碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物结合态镉向可交换态镉的转化。而这3种形态镉含量变化与土壤pH值、有机质数量和结构形态、铁锰氧化物形态等土壤理化性质变化关系密切。本研究中3种施肥处理土壤酸性较强,土壤pH值均在5.0左右(表2),干燥过程中易于发生碳酸盐结合态镉向可交换态镉的转化反应^[30]。与冻干相比,风干处理时间相对较长,有利于上述转化反应的持续进行^[31],这可能是风

干样品碳酸盐结合态镉含量低于冻干样品的原因。风干样品中铁锰氧化物结合态镉含量低于冻干样品,可能与风干过程中土壤中弱晶质铁氧化物向晶质铁氧化物转化,降低了对镉的固持性能有关^[22-23]。稻田土壤落干氧化过程中,微生物活性的增强和活性氧自由基的形成可分解矿化土壤有机质,降低土壤中有机质的数量;同时,落干氧化过程可降低土壤有机质中芳香族物质含量,进而降低对镉的固持性能^[32]。这些可能是风干样品中有机质结合态镉含量低于冻干样品的主要原因。结合本研究中不同干燥方式下土壤镉形态变化的主要特性,为明确两种干燥方式下主要土壤理化性质变化差异对有效态镉提取的影响,进一步分析了两种干燥方式下不同稻田土壤中pH、有机质、氧化铁形态等主要理化性质变化特性。

2.3 干燥方式对长期不同施肥稻田土壤基本理化性质分析的影响

表2是长期不同施肥稻田土壤风干和冻干后主要理化性质分析结果。不同施肥稻田土壤风干样品的pH值为4.87~5.05,而冻干样品的pH值为4.72~4.96,略低于风干土壤,两种干燥方式处理土壤pH差异均达到显著水平($P<0.05$)。长期施用化肥、常量有

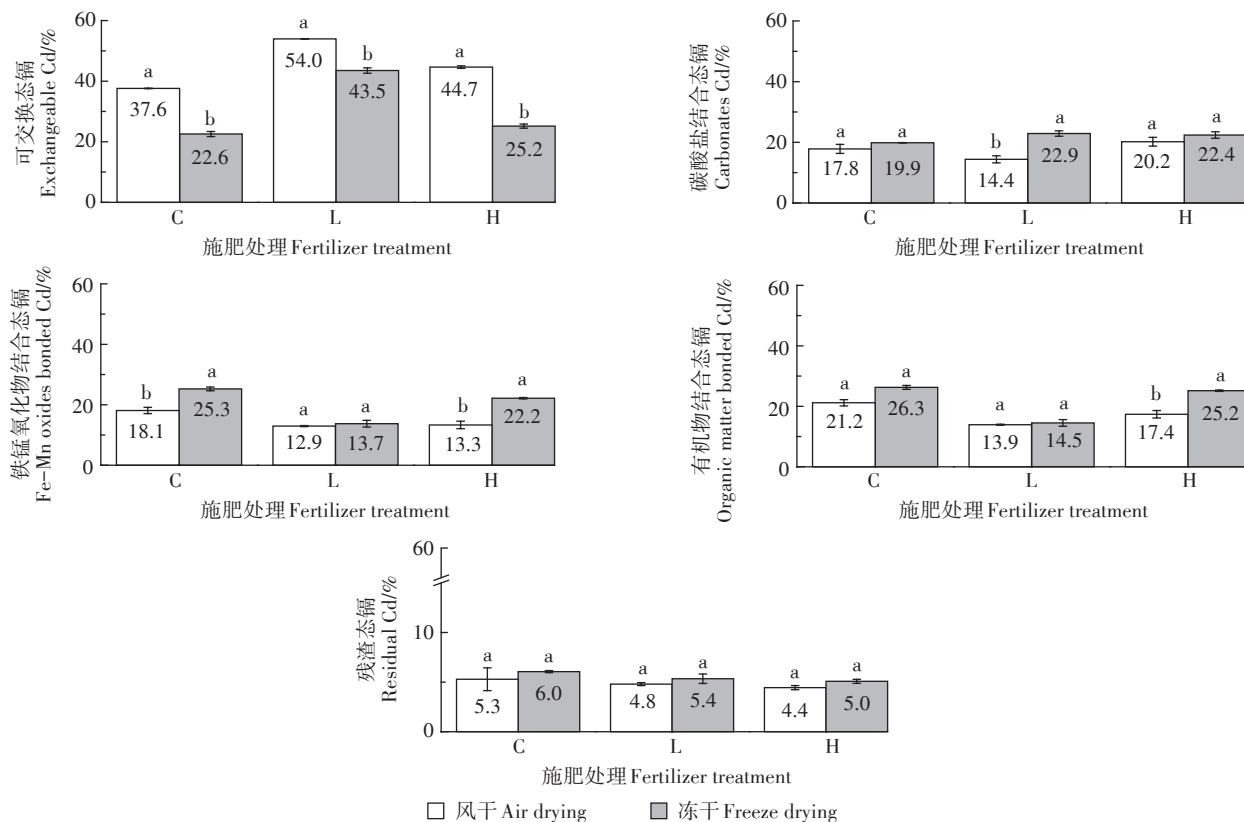


图2 不同干燥方式下土壤镉各化学形态比例变化

Figure 2 Varies of Cd chemical species in paddy soils with air drying and freeze drying

机肥和高量有机肥稻田土壤风干样品中有机质含量分别为21.8、30.2、38.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而冻干样品中有机质的含量分别为22.9、32.2、38.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,略高于风干土壤样品。其中,施用化肥和常量有机肥的土壤经风干和冻干后有机质含量差异均达到显著水平($P<0.05$),而施用高量有机肥土壤经过两种干燥方式处理后有机质含量差异不显著。两种干燥方式处理的土壤铁形态分析结果表明,长期施用化肥冻干样品交换态铁含量(0.30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于风干样品(0.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),而长期施用高量有机肥冻干样品中交换态铁含量(0.33 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)要低于风干样品(0.39 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),且差异均达到显著水平($P<0.05$)。不同施肥稻田土壤的冻干样品中弱晶质氧化铁含量在2.67~2.84 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均显著低于风干样品的2.83~3.62 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而冻干样品中晶质氧化铁含量为14.9~17.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,均显著高于风干样品的13.5~15.6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不同施肥稻田土壤冻干样品中磁铁矿含量均略高于风干样品,而硅酸盐结合态铁含量均略低于风干样品,但两种干燥方式结果差异均不显著。

本试验中,风干稻田土壤样品pH值均略高于冻干样品,这可能与两种干燥方式下有机官能团中弱酸解离和交换性铝置换与水解特性不同有关^[33]。淹水稻田土壤中还原性物质在有氧条件下的氧化会产生具有强氧化性的羟基自由基,这些自由基可以氧化分解部分土壤有机质,从而导致风干土壤中有机质含量的降低^[34]。两种干燥方式下长期施用高量有机肥土壤有机质含量变化差异不显著,可能与其有机质含量较高,对还原性Fe(II)的络合作用相对较强,从而降低了风干过程中络合态Fe(II)的氧化反应及有机质的降解^[35]。上述不同施肥土壤冻干和风干处理过程中铁形态变化的差异,可能是两种干燥处理过程中土

壤化学反应和微生物活性不同两者共同作用的结果。在风干过程中,稻田土壤中胶体固持Fe(II)的氧化受胶体类型影响较大,其中铁铝氧化物等无机胶体可促进Fe(II)的氧化,而有机质通过络合作用降低了Fe(II)的氧化速率^[35]。这可能是长期施用化肥土壤风干后交换态铁含量明显低于冻干样品的主要原因。另一方面,长期施用高量有机肥土壤风干过程中微生物活性要强于冻干处理,促进了部分有机质结合态铁的活化。有氧的风干处理比厌氧的冻干处理更能促进稻田土壤中胶体态Fe(II)通过氧化反应形成水铁矿,从而使得风干样品中弱晶质氧化铁含量比冻干样品高^[36]。此外,弱晶质水铁矿在冻干过程中也可通过晶相团簇转化形成针铁矿^[37],这可能是不同施肥土壤冻干样品中晶质氧化铁含量高于风干样品的原因之一。

2.4 不同干燥方式下土壤颗粒大小变化对有效态镉提取的影响

风干和冻干处理过程中土壤水分去除机制的不同影响土壤团聚体的稳定性。与风干样品相比,冷冻干燥样品团聚体具有更高的稳定性^[38],这可能使两种干燥方式处理的样品中土壤颗粒大小分布存在一定的差异,进而影响其对镉的固持和解吸特性。为了明确不同干燥方式下土壤颗粒大小差异对稻田土壤有效态镉提取的影响,将风干和冻干土壤分别过10、60目和100目筛,然后选择0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 进行土壤有效态镉的提取,结果如图3所示。风干处理下,过不同目数筛的长期施用化肥、常量有机肥和高量有机肥土壤中有有效态镉提取量分别为0.099~0.113、0.206~0.216 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.176~0.179 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而冻干处理下,过不同目数筛的长期施用化肥、常量有机肥和高量有机肥土壤中有有效态镉提取量分别为0.034~0.041、0.172~0.196 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和0.057~0.080 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。两种干

表2 不同干燥方式下土壤基本理化性质

Table 2 Physicochemical properties of soils with air drying and freeze drying

干燥方式 Dry method	样品 Sample	pH	有机质 Organic matter/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	土壤不同形态铁含量 Content of different Fe species in the soils/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)				
				交换态 Exchangeable	弱晶质氧化铁 Amorphous oxide	晶质氧化铁 Crystalline oxide	磁铁矿 Magnetite	硅酸盐矿物 Clay
风干 Air drying	C	5.05±0.02a	21.8±0.6b	0.21±0.01b	2.93±0.05a	15.4±0.1b	0.46±0.01a	8.40±0.25a
	L	4.87±0.02a	30.2±0.3b	0.22±0.01a	2.83±0.04a	15.6±0.1b	0.50±0.06a	8.64±0.28a
	H	4.96±0.01a	38.4±0.3a	0.39±0.02a	3.62±0.05a	13.5±0.2b	0.44±0.04a	8.03±0.36a
冻干 Freeze drying	C	4.96±0.03b	22.9±0.6a	0.30±0.01a	2.84±0.03b	17.7±0.1a	0.55±0.06a	7.90±0.69a
	L	4.72±0.03b	32.2±0.1a	0.22±0.01a	2.67±0.02b	16.9±0.2a	0.54±0.03a	8.15±0.19a
	H	4.91±0.02b	38.6±0.3a	0.33±0.02b	2.71±0.07b	14.9±0.1a	0.53±0.03a	7.77±0.40a

注:同列数据后不同小写字母表示同一施肥处理不同干燥方式之间差异显著($P<0.05$)。

Note: Different letters indicate significant differences at $P<0.05$ level among different drying treatments.

燥方式下不同颗粒大小土壤有效态镉提取量略有变化,但两种干燥方式差异不显著。上述结果表明,冻干和风干过程中可能存在的土壤颗粒大小分布差异对土壤有效态镉提取影响较小。这可能与土壤中颗粒大小分布及其与镉作用特性有关。土壤中颗粒尺寸较小的微团聚体和黏粒(<250 μm)含有较多的铁锰氧化物和有机质,它们对镉的固持性能较高,所以微团聚体或黏粒中镉的含量和稳定性一般高于尺寸较大的大团聚体(>250 μm)^[39]。但另一方面,由于土壤中微团聚体和黏粒含量显著低于大团聚体,导致土壤中大团聚体固持镉的比例可以达到总镉的60%左右,高于微团聚体和粉黏粒^[40]。此外,土壤大团聚体主要通过表面静电吸附作用固持镉,交换态镉的比例可以达到44%~53%^[41]。可见,土壤中颗粒较大的团聚体固持态镉可能是有效态镉的主要来源。本研究中,稻田土壤在风干处理过程中,部分颗粒较小的微团聚体和粉黏粒可能发生再团聚作用,形成大团聚体;而冻干处理过程中这种再团聚作用较弱,土壤颗粒分布较稳定^[42],这些可能的颗粒大小变化对镉固持和解吸特性影响较弱。

2.5 不同干燥方式下土壤理化性质与有效态镉的相关性分析

本试验对风干和冻干干燥方式下土壤主要理化性质与有效态镉提取量的相关关系进行了分析,结果如表3所示。两种不同干燥方式下,3种提取剂提取有效态镉的含量均与稻田土壤pH值呈极显著负相关($P<0.01$)。风干土壤中有机质含量与0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂和DTPA提取有效态镉含量呈显著正相关关系($P<0.05$),而冻干土壤中有机质含量与3种提取剂提取有效态镉含量相关关系不显著。冻干土壤中交换态铁和弱晶质氧化铁含量与3种提取剂提取有效态镉含量均达到了极显著或显著负相关关系,而风干土

壤交换态铁和弱晶质氧化铁含量与有效态镉提取量相关关系不显著。风干和冻干土壤中晶质氧化铁含量与3种提取剂提取有效态镉含量相关关系均不显著。风干和冻干土壤pH均对有效态镉的提取具有显著影响,主要是土壤pH的降低可通过竞争吸附、改变土壤胶体表面电荷性质等弱化土壤固相组分对镉的吸附性能,增加镉的有效性^[43-44]。土壤中增加有机质含量一般会降低镉的有效性,而本研究中风干土壤有机质含量与0.1 mol·L⁻¹ CaCl₂和DTPA提取有效态镉含量均呈显著正相关关系,这可能与风干过程中有机质组分和土壤性质变化弱化了有机质对镉的固持性能有关^[19,32,45]。冻干土壤中交换态铁和弱晶质氧化铁含量与有效态镉含量均达到了极显著或显著负相关关系,这是因为稻田淹水过程中形成的溶液Fe(Ⅱ)和交换态Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)有利于弱晶质水铁矿的形成,提高对土壤镉的固持性能,从而降低了镉的活性^[18,39]。上述结果表明,风干和冻干过程中土壤pH、有机质、交换态铁和弱晶质氧化铁性质变化对有效态镉提取的影响较大。

3 结论

(1)自然风干处理稻田土壤化学提取有效态镉含量均显著高于冷冻干燥样品。由于冷冻干燥样品更接近于自然状态,采用冷冻干燥处理稻田土壤样品用于提取、评价土壤中有效态镉含量可能更科学。

(2)自然风干和冷冻干燥过程中土壤颗粒大小分布差异对有效态镉提取影响较小,目前常用的过10~100目筛处理对两种干燥方式样品有效态镉提取差异均不显著,两种干燥方式样品过10~100目筛均可用于有效态镉的提取分析。

(3)鉴于土壤有效态镉分析的国家标准(GB/T 23739—2009)采用风干土样,在针对污染土壤有效态

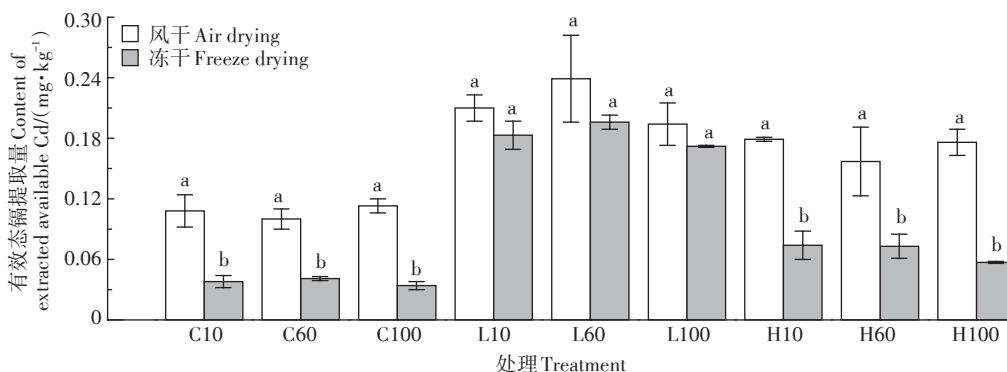


图3 土壤颗粒大小对有效态镉提取量的影响

Figure 3 Effects of soil particle sizes on the contents of available Cd extracted from the soils with air drying and freeze drying

表3 风干和冻干土壤理化性质与提取有效态镉的相关系数(r)Table 3 Correlation coefficients between physicochemical properties of soils and extractable Cd in soils with different drying methods(r)

理化性质 Physicochemical property	风干 Air drying			冻干 Freeze drying		
	0.01 mol·L ⁻¹ CaCl ₂	0.1 mol·L ⁻¹ CaCl ₂	DTPA	0.01 mol·L ⁻¹ CaCl ₂	0.1 mol·L ⁻¹ CaCl ₂	DTPA
pH	-0.979**	-0.956**	-0.874**	-0.969**	-0.980**	-0.964**
有机质 Organic matter	0.549	0.723*	0.779*	0.276	0.315	0.500
交换态铁 Exchangeable Fe	0.121	0.314	0.415	-0.886**	-0.855**	-0.754*
弱晶质氧化铁 Amorphous oxide	-0.051	0.163	0.247	-0.723*	-0.726*	-0.809**
晶质氧化铁 Crystalline oxide	0.003	-0.217	-0.324	0.042	0.000	-0.202

注: *和**分别表示在0.05(双侧)和0.01(双侧)水平上显著相关。

Note: *and ** mean significantly correlated at 0.05(two-tailed test) and 0.01(two-tailed test) levels, respectively.

镉与稻米镉累积关系的研究中,建议适当采用冷冻干燥处理样品进行对照分析。

(4)本研究中使用的土壤为长期定位小区试验样品,土壤性质与野外大田可能存在一定差异,两种干燥方式对稻田土壤镉活性影响的程度可能与野外大田样品存在一定的差异。

参考文献:

- [1] HU Y N, CHENG H F, TAO S. The challenges and solutions for cadmium-contaminated rice in China: A critical review[J]. *Environment International*, 2016, 92/93: 515-532.
- [2] WANG P, CHEN H P, KOPITTKA P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 249: 1038-1048.
- [3] LI H, LUO N, LI Y W, et al. Cadmium in rice: Transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 622-630.
- [4] KHANAM R, KUMAR A, NAYAK A K, et al. Metal (loid)s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in paddy soil: Bioavailability and potential risk to human health[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 699: 134330.
- [5] ZOU M M, ZHOU S L, ZHOU Y J, et al. Cadmium pollution of soil-rice ecosystems in rice cultivation dominated regions in China: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 280: 116965.
- [6] KIM R Y, YOON J K, KIM T S, et al. Bioavailability of heavy metals in soils: Definitions and practical implementation: A critical review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2015, 37: 1041-1061.
- [7] 熊婕, 朱奇宏, 黄道友, 等. 南方稻田土壤有效态镉提取方法研究[J]. 农业现代化研究, 2018, 39(1): 170-177. XIONG J, ZHU Q H, HUANG D Y, et al. Comparison of single extraction methods for assessing Cd availability in paddy soils in south China[J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2018, 39(1): 170-177.
- [8] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 795-800. XIAO Z L, WANG G, HUANG R Q, et al. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 795-800.
- [9] 李海涛, 杨柳, 方丽, 等. 茶园土壤有效态镉的提取方法[J]. 农业环境科学学报, 2021, 41(1): 75-83. LI H T, YANG L, FANG L, et al. Extraction method of available cadmium in tea garden soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 41(1): 75-83.
- [10] 李吉宏, 聂达涛, 刘梦楠, 等. 广东典型镉污染稻田土壤镉的生物有效性测定方法及风险管控值初探[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(6): 1094-1101. LI J H, NIE D T, LIU M N, et al. Comparison of Cd bioavailability determination methods and the risk control value of Cd for typical Cd contaminated paddy soils in Guangdong[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(6): 1094-1101.
- [11] LIU Y Y, YAO H Y, HUANG C Y. Assessing the effect of air-drying and storage on microbial biomass and community structure in paddy soils[J]. *Plant and Soil*, 2009, 317: 213-221.
- [12] SCHROEDER J, KAMMANN L, HELFRICH M, et al. Impact of common sample pre-treatments on key soil microbial properties[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 160: 108321.
- [13] 王晓丽, 李鱼, 王婷, 等. 样品处理与保存方法对表层沉积物中金属形态分析的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2008, 38(2): 299-304. WANG X L, LI Y, WANG T, et al. Effects of treatment and storage methods on partitioning pattern analysis of metals in surficial sediments[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2008, 38(2): 299-304.
- [14] SHI M S, HUANG W S, HSU L F, et al. Fluorescence of size-fractionated humic substance extracted from sediment and its effect on the sorption of phenanthrene[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(24): 5087.
- [15] CHUANG C W, HUANG W S, LIU Y Y, et al. Fluorescence properties of the air- and freeze-drying treatment on size-fractionated sediment organic matter[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11: 8220.
- [16] LUO L, XU C, MA Y B, et al. Sulfur speciation in an arable soil as affected by sample pretreatments and sewage sludge application[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(5): 1615-1623.
- [17] FURMAN O, STRAWN D G, MCGEEHAN S. Sample drying effects on lead bioaccessibility in reduced soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(3): 899-903.
- [18] YU H Y, LI F B, LIU C S, et al. Iron redox cycling coupled to transformation and immobilization of heavy metals: Implications for paddy rice safety in the red soil of south China[J]. *Advances in Agronomy*, 2016, 137: 279-317.
- [19] HUANG H, JI X B, CHENG L Y, et al. Free radicals produced from the oxidation of ferrous sulfides promote the remobilization of cadmi-

- um in paddy soils during drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(14):9845–9853.
- [20] LI S S, CHEN S B, WANG M, et al. Redistribution of iron oxides in aggregates induced by pe + pH variation alters Cd availability in paddy soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752:142164.
- [21] MUEHE E M, ADAKTYLOU I J, OBST M, et al. Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23):13430–13439.
- [22] WANG J, WANG P M, GU Y, et al. Iron–manganese (oxyhydro) oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5):2500–2508.
- [23] YAN J, FISCHER M, CHEN H, et al. Cadmium speciation and release kinetics in a paddy soil as affected by soil amendments and flooding–draining cycle[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268:115944.
- [24] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012:38–47. ZHANG G L, GONG Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012:38–47.
- [25] XIE W J, YUAN S H, TONG M, et al. Contaminant degradation by $\cdot\text{OH}$ during sediment oxygenation: Dependence on $\text{Fe}(\text{II})$ species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(5):2975–2984.
- [26] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844–851.
- [27] FENG M H, SHAN X Q, ZHANG S Z, et al. A comparison of the rhizosphere–based method with DTPA, EDTA, CaCl_2 , and NaNO_3 extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137(2):231–240.
- [28] MEERS E, LAING G D, UNAMUNO V, et al. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols[J]. *Geoderma*, 2007, 141:247–259.
- [29] 陈莹, 刘汉葵, 刘娜, 等. 农地土壤重金属 Pb 和 Cd 有效性测定方法的筛选与评价[J]. 环境科学, 2021, 42(7):3494–3506. CHEN Y, LIU H Y, LIU N, et al. Screening and evaluation of methods for determining available lead (Pb) and cadmium (Cd) in farmland soil[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7):3494–3506.
- [30] 窦韦强, 安毅, 秦莉, 等. 土壤 pH 对镉形态影响的研究进展[J]. 土壤, 2020, 52(3):439–444. DOU W Q, AN Y, QIN L, et al. Advances in effects of soil pH on cadmium form[J]. *Soils*, 2020, 52(3):439–444.
- [31] 何俊, 谢腾蛟, 杨旅涵, 等. 模拟酸雨对土壤修复中重金属淋溶特征及土壤持水能力的影响[J]. 化工环保, 2020, 40(4):388–395. HE J, XIE T J, YANG L H, et al. Effects of simulated acid rain on leaching characteristics of heavy metals and water–retaining capacity of soil in soil remediation[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2020, 40(4):388–395.
- [32] WEN J J, LI Z W, LUO N L, et al. Binding characteristics of cadmium and zinc onto soil organic matter in different water managements and rhizosphere environments[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184:109633.
- [33] WU D M, DENG L L, LIU Y Z, et al. Comparisons of the effects of different drying methods on soil nitrogen fractions: Insights into emissions of reactive nitrogen gases (HONO and NO)[J]. *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, 2020, 13(3):224–231.
- [34] CHEN N, FU Q L, WU T L, et al. Active iron phases regulate the abiotic transformation of organic carbon during redox fluctuation cycles of paddy soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20):14281–14293.
- [35] CHEN C M, THOMPSON A. Ferrous iron oxidation under varying pO_2 levels: The effect of $\text{Fe}(\text{III})/\text{Al}(\text{III})$ oxide minerals and organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(2):597–606.
- [36] VANTELON D, DAVRANCHE M, MARSAC R, et al. Iron speciation in iron–organic matter nanoaggregates: A kinetic approach coupling Quick–EXAFS and MCR–ALS chemometrics[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6:2641–2651.
- [37] GREFFIE C, AMOURIC M, PARRON C. HRTEM study of freeze–dried and untreated synthetic ferrihydrites: Consequences of sample processing[J]. *Clay Minerals*, 2001, 36(3):381–387.
- [38] DAGESSE D. Effect of freeze–drying on soil aggregate stability[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6):2111–2121.
- [39] LI Q, WANG Y H, LI Y C, et al. Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro–scale interfaces among diverse soil components[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 825:153862.
- [40] XU L, CUI H B, ZHENG X B, et al. Changes in the heavy metal distributions in whole soil and aggregates affected by the application of alkaline materials and phytoremediation[J]. *RSC Advances*, 2017, 7:41033–41042.
- [41] LI Y L, DONG S F, QIAO J C, et al. Impact of nanominerals on the migration and distribution of cadmium on soil aggregates[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 262:121355.
- [42] SIEBERS N, ABDELRAHMAN H, KRAUSE L, et al. Bias in aggregate geometry and properties after disintegration and drying procedures[J]. *Geoderma*, 2018, 313:163–171.
- [43] HUANG B, LI Z W, HUANG J Q, et al. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264:176–183.
- [44] YANG Y, WANG Y, PENG Y, et al. Acid–base buffering characteristics of non–calcareous soils: Correlation with physicochemical properties and surface complexation constants[J]. *Geoderma*, 2020, 360:114005.
- [45] ZHU B J, LIAO Q L, ZHAO X P, et al. A multi–surface model to predict Cd phytoavailability to wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630:1374–1380.

(责任编辑:叶飞)